

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-299328

(43)Date of publication of application : 14.11.1995

(51)Int.Cl. B01D 53/68
B01D 53/34
B01D 53/50
B01D 53/81
B01D 53/70
B01D 53/64

(21)Application number : 07-134733

(71)Applicant : METALLGES AG

(22)Date of filing : 08.05.1995

(72)Inventor : ESCHENBURG JOACHIM
SCHAUB GEORG DR
STROEDER MICHAEL DR

(30)Priority

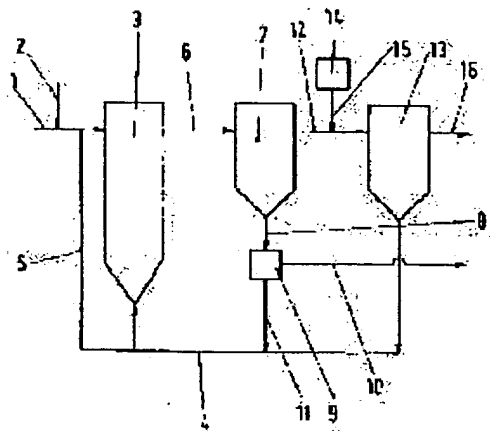
Priority number : 94 4415719 Priority date : 04.05.1994 Priority country : DE

(54) METHOD FOR PURIFYING WASTE GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a waste gas purification method by which harmful substances such as HF, HCl, SO₂, polyhalogenohydrocarbons, Hg, an Hg compound(s) and/or dust, can be separated from the waste gas containing them in a $\geq 90\%$ degree of separation and an absorbent for the separation can almost completely be utilized.

CONSTITUTION: This method comprises: bringing a waste gas polluted with harmful substances into contact with an absorbent in a reactor 3 at 70-180° C to obtain a solid-in-gas suspension; then transferring the solid-in-gas suspension to a preliminary separator 7 to remove most of solid matter of the suspension and to form a pre-purified solid-in-gas suspension; transferring the pre-purified solid-in-gas suspension together with the whole amount of fresh absorbent to a final separator 13 to almost completely collect solid matter suspended in the gas stream; then returning the solid matter collected in the final separator 13 to the reactor 3; and also returning a portion of the stream of solid matter collected in the preliminary separator 7 to the reactor 3 and discharging a second portion of this solid matter stream from the system to the outside and depositing it.



Reference 1

PATENT APPLICATION PUBLIC DISCLOSURE (KOKAI) No. 7-299328

Published: November 14, 1995

Patent Application No. 7-134733

5 Filed: May 8, 1995

Priority: May 4, 1994 of German Application No. P4415719.3

Inventors: Eschenburg Hoachim, et al.

Applicant: METALGEGSELLSCHAFT AG

Title: Method for Purifying Waste Gas

10

Claims:

1. Method for purifying exhaust gas by separating HF, HCl, SO₂, polyhalogenated hydrocarbons, Hg, a mercury compound and dust from the
15 exhaust gas, characterized in that it comprises the steps of:
 - (a) bringing a polluted exhaust gas into contact with an absorbent in a reactor (3) at a temperature of 70 to 180°C to obtain a solid-in-gas suspension;
 - (b) feeding the solid-in-gas suspension into a preliminary separator (7)
20 to remove most of solids in the suspension and to form a pre-purified solid-in-gas suspension;
 - (c) feeding the pre-purified solid-in-gas suspension together with the whole amount of fresh absorbent into a final separator (13) to almost completely collect solids suspended in the gas stream;
 - 25 (d) returning the solids collected in the final separator (13) to the reactor (3); and
 - (e) recycling a portion of the stream of solids collected in the preliminary separator (7) to the reactor (3), and discharging a second portion of this solid stream from the system to the outside and depositing it.
- 30 2. (-----)

(-----)

Specification:

5 [0001] This invention relates to a method for separating HF, HCl, SO₂, polyhalogenated hydrocarbons, Hg, a mercury compound and dust from a exhaust gas.

(-----)

10 [0009] For the separation of SO₂, HCl and HF, a dry-, semi-dry-, and wet-type purification process has been employed in the art. In general, two or more steps are performed continuously. The reacting matter used for the above-mentioned process consists mainly of Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃, NaOH, and Na₂CO₃. The special method which showed especially the high performance was spray absorption. The spray absorption involves the reaction of an aqueous suspension of Ca(OH)₂ with acidic harmful
15 substances such as SO₂, HCl and HF, followed by the evaporation of water to obtain a solid reaction product which also contains dust and other harmful substance. Other washing method which can separate the acidic harmful substances such as SO₂, HCl and HF very effectively has also been known in the art.

20

(-----)

[0029] This invention is characterized by the constructional features as below.

(See Claim 1)

(-----)

25

[0037] Since the solids collected in the final separator (13) are recycled into the reactor (3) and a portion of the stream of solids collected in the preliminary separator (7) is recovered, the reaction time become longer and the harmful substances can be effectively separated, and furthermore the absorbent is consumed at a much lower rate. If the absorbent used is CaO

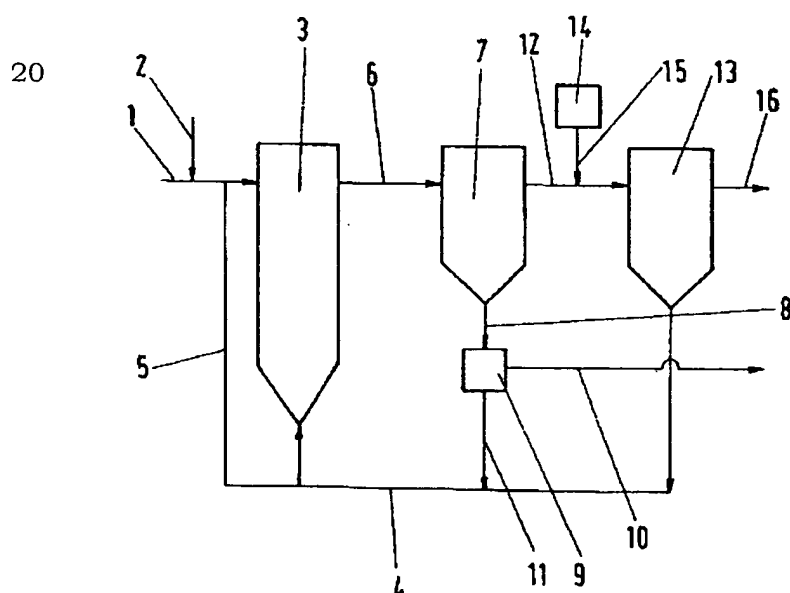
and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the amount of absorbent is lower than 1.4 times of the stoichiometric amount, and in order to achieve the degree of separation exceeding 90%, this amount will be about 1.3 times of the stoichiometric amount. In industrial process, this reduction of consumption of absorbent should be considered as an extraordinary progress.

(-----)

[0043] It has now been proven that the method of this invention can be preferably used to purify exhaust gas generated by combustion of kitchen garbage or the pollution sludge of the sewage, power generation by virtue of fossil fuel or combustion of biomass, production of cement, sintering of an ore, and production of MgO . All these processes generate exhaust gas and this exhaust gas contains HF , HCl , SO_2 , polyhalogenated hydrocarbons, Hg , a mercury compound, and dust. And this exhaust gas needs to be highly purified.

[0044] The method of this invention can purify exhaust gas to result in the concentrations of $\text{HF} < 0.5 \text{ mg/sm}^3$, $\text{HCl} < 5 \text{ mg/sm}^3$, $\text{SO}_2 < 25 \text{ mg/sm}^3$, $\text{Hg} < 0.05 \text{ } \mu\text{g/sm}^3$, polyhalogenated dibenzodioxin + dibenzofuran $< 0.1 \text{ ng/sm}^3$.

(-----)



(Notes:

1. The following statements correspond to computer translation obtained in the Japanese Patent Office, and so the translation may not reflect the original precisely.
- 5 2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.)

[Detailed Description of the Invention]

10 [0001] [Industrial Application] This invention relates to the method of separating HF, HCl, SO₂, the poly halogenated hydrocarbon, Hg, a mercury compound, and dust from exhaust gas.

[0002] [Description of the Prior Art] Incineration of the combustion of a fossil fuel performed to the well of power generating, a kitchen garbage, a sewage pollution sludge, and industrial waste and various chemical production
15 processes produce the exhaust gas polluted by HF, HCl, SO₂, the poly halogenated hydrocarbon, Hg, a mercury compound, and dust.

[0003] Such an impurity is contained in the above-mentioned exhaust gas in a different amount depending on the process used, and the concentration of the above-mentioned impurity will produce inevitable variation in process. for
20 example, the thing composition of a kitchen garbage, industrial waste, and the pollution sludge of the sewage is [a thing] different -- or the exhaust gas produced by incineration of such waste will be polluted qualitatively [of a different amount / various] of an environmental pollutant by changing

[0004] However, all impurities must be removed by **** completeness before
25 the above-mentioned exhaust gas is emitted into the atmosphere. Many impurities are because an operation detrimental to human beings, an animal, and vegetation will be given even if it is low concentration.

[0005] The dust contained in the above-mentioned exhaust gas at a rate of about 50,000 mg/sm³ (sm³ expresses standard cube rice) is separated by a

cyclone, an electrostatic precipitator, a cloth filter, or the gas washing machine. Moreover, the above-mentioned exhaust gas with the need of removing dust may pass the plurality of such a unit.

[0006] It is required for there to be few amounts of remains at a well-known dust removal process also by the industrial scale than 5 mg/sm³. The above-mentioned dust must be removed by **** completeness. This dust is because a strong heavy metal, a heavy metal compound, toxic poly halogenation dibenzo dioxin, and a toxic dibenzofuran are mainly adsorbed.

[0007] SO₂ And HCl is contained in exhaust gas at a rate to 7,000 mg/sm³ each. Furthermore, HF exists in exhaust gas at a rate to 100 mg/sm³. And the above-mentioned gas mixture object acts with the steam in the atmosphere, and many form the acid which exists as aerosol. In addition, these have toxicity.

[0008] At the well-known purification process performed according to an industrial scale by such reason although the above-mentioned matter will be divided into **** completeness, it is SO₂. The residue of HCl can be made into <5 mg/sm³, and the residue of HF can be made <20 mg/sm³ for a residue at <1 mg/sm³.

[0009] A dry type, semi- dry type, and wet purification process is used for separation of SO₂, and HCl and HF. Moreover, two or more processes are performed continuously. The reacting matter used for the above-mentioned process consists mainly of calcium (OH)₂, CaO, CaCO₃, NaOH, and Na₂ CO₃. The special method which showed especially the high performance was spray absorption. In addition, by this spray absorption, it is calcium (OH)₂.

After a drainage system suspended solid reacts with SO₂ which is an acid toxic substance, and HCl and HF, moisture evaporates and serves as a resultant of the solid-state also containing the toxic substance of dust or others. SO₂ which is the above-mentioned acid toxic substance, and the washing method that HCl and HF can be separated very highly are also already well-known.

[0010] the above-mentioned heavy metal and a heavy metal compound -- it takes and division mercury, a mercury compound, the above-mentioned poly halogenation dibenzo dioxin, and a dibenzofuran exist by comparatively low concentration in the above-mentioned exhaust gas On the other hand, these matter has very strong toxicity. Therefore, these matter must be removed almost completely.

[0011] In the Prior art, this has been effectively performed by absorption and/or the washing method. It turns out that it is the absorbent which especially activated carbon should satisfy. The above-mentioned washing method is effective also in an acid field or an alkaline field. Moreover, dioxin and a furan are decomposed by the catalyst.

[0012] The well-known exhaust air gas cleanup method must need the fewest possible capital investment and operating cost, in order to use industrially. Moreover, the yield must be the minimum, and a product must deteriorate so that it may be abandoned that there is almost no difficulty. In order to divide the above-mentioned impurity into the maximum in the possible range, the purification process which plurality generally followed is put together.

[0013] For example, it is discharged from a combustion plant and the Europe patent specification No. 0,253,563 is a dust and the acid component 2, for example, SO. And from the elevated-temperature exhaust air gas stream also containing HCl, the method of removing a mercury vapour, a toxic organic compound, and/or nitrogen oxide is indicated.

[0014] By this well-known method, the exhaust air gas stream by which purification should be carried out [above-mentioned] is sent to a spray absorption room at the temperature of 135-400 degrees C. In addition, the solution of the shape of a fog containing a basic absorbent exists in this spray absorption interior of a room.

[0015] And it is combined by evaporation of moisture and the acidic component of the above-mentioned exhaust gas becomes a particulate matter by it at the same time the above-mentioned exhaust gas is cooled by the

temperature of 180-90 degrees C in the above-mentioned spray absorption interior of a room. In addition, this particulate matter consists of the acidic component of the above-mentioned exhaust gas, and a resultant with the above-mentioned basic absorbent, and also contains the unreacted
5 absorbent.

[0016] The resultant of the shape of an above-mentioned grain is separated from the above-mentioned exhaust gas with the dust to contain within the grain eliminator arranged on the lower stream of a river of the above-mentioned spray absorption room.

10 [0017] the above -- a well-known process -- the inside of the above-mentioned exhaust air gas stream -- exhaust gas 1sm3 per -- it comes out comparatively and has the intention of the 1-800mg thing for which an activation carbon powder is supplied In addition, at least, the position supplied in this case is the lower stream of a river of the upstream of the
15 above-mentioned spray absorption room, this spray absorption interior of a room, or this spray absorption room, and is located for the upstream of the above-mentioned grain eliminator. And the above-mentioned activation carbon powder is separated together with a granular resultant in this grain eliminator.

20 [0018] The exhibited Europe patent application No. 0,301,272 is in the dried state, and is indicating the method of purifying exhaust gas by powdery or granular ***** moreover supplied in a temperature stage lower than 500 degrees C. the gas-like toxic substance in which acidity and/or oxidization are possible in this low temperature stage, for example, SOx, HCl, HF and
25 NOx, CO, and CnHm like -- a toxic substance is combined by the above-mentioned ***** that time -- a dust -- the above -- before going into a low temperature stage, the part is removed from the above-mentioned exhaust gas at least Moreover, the exhaust gas included in this low temperature stage contains the oxygen of 2 capacity % at least.

30 [0019] the above -- a well-known method -- a gas-like toxic substance --

receiving -- a **** stoichiometry ---like -- it is comparatively alike and has the intention of the existing fresh thing for which it reaches and/or ***** to recycle is added to ***** at the temperature of 30-400 degrees C In addition, this ***** crosses the above-mentioned exhaust air gas stream, is
5 prepared, and is placed especially on a network filter. ***** of the rate of the amount of several times of a stoichiometry-rate will touch the exhaust gas between long mean flow-time in this way. further -- the above -- a well-known method -- calcium (OH)₂ It has the intention of using as *****.

[0020] The Europe patent application No. 0,301,272 by which public
10 presentation was carried out [above-mentioned] at the last is also indicating the equipment which enforces the above-mentioned method. With this equipment, it connects between a combustion chamber and a chimney, and the reactor which holds an absorbent in the interior is operated at the temperature of 30-130 degrees C, and a fresh absorbent is supplied to this
15 reactor. Although a filter is furthermore prepared after this reactor, a partial used absorbent is removed from this filter, and this partial used absorbent is sent to a combustion chamber. The line and eliminator of exhaust gas are connected between the above-mentioned combustion chamber and the above-mentioned reactor, and ***** which contained the gas-like toxic
20 substance partially at least is removed from the above-mentioned eliminator.

[0021] The purification method of the flue gas generated by combustion of sulfur content fuel from the Europe patent application No. 0,225,178 announced publicly is well-known. With this method, they are CaO or calcium (OH)₂. An alkaline absorbent [like] is sent into the gas duct of a
25 combustion furnace, and a product is removed from flue gas.

[0022] The above-mentioned absorbent is sent to the 1st supply position in the state where it dried, after regulation of a dew point temperature. And flue gas serves as temperature higher 5-50 degrees C than the dew point temperature as the result. The dew point temperature of this flue gas is
30 adjusted by adding water. Moreover, the temperature from which an

absorption begins is adjusted by absorption of the heat in a heat exchanger.

[0023] The mixture of a resultant and an unreacted absorbent is sent in in the style of flue gas rather than the position which supplies a fresh absorbent in an upstream position. Moreover, a solid content is separated within two eliminators. The mixture of a solid content to recycle is the mixture collected with the eliminator of the mixture collected with the 1st or 2nd eliminator, or both.

[0024] Finally WO 88/06484 is indicating the purification method of combustion gas. By this method, it is cooled by point **** and exhaust gas reacts with an absorbent within a reactor continuously. A resultant is separated within a dust eliminator like an electrostatic precipitator or a filtration eliminator, and a part is recycled in a reactor the back. Moreover, the fresh absorbent whose temperature is 65-180 degrees C is supplied to flue gas in the upstream of the above-mentioned reactor.

[0025] [Problem(s) to be Solved by the Invention] the above -- if a well-known method does not add an absorbent to exhaust gas more than a stoichiometry-rate -- **** -- it has the fault that a toxic substance is completely unremovable

[0026] They are CaO and calcium (OH)₂ to the method which is performed on a scale of industrial according to experience. The stoichiometry-rate of a toxic substance and an absorbent will be set to at least 1:1.4 when used as an absorbent. Moreover, SO₂ And the degree of separation of HCl will become about 90% respectively. Since removing from a resultant is impossible, a superfluous absorbent is abandoned. And the efficiency of the process which purifies exhaust gas for this fault falls.

[0027] the degree of separation to which the purpose of this invention exceeds 90%, and **** -- offering the purification process of exhaust gas that use of a perfect absorbent can be attained -- it is -- desirable -- CaO and calcium (OH)₂ When used as an absorbent, the stoichiometry-rate of a toxic substance and an absorbent lower than 1:1.4 is usable, and it is in offering

the purification method that moreover about 90% of a toxic substance is removable.

[0028] Probably, furthermore, according to this invention, moreover, the above-mentioned method is realizable with easy structure with the process unit with few numbers.

[0029]

[Means for Solving the Problem] this invention is characterized by the following composition.

[0030] It is in a reactor and a) and the polluted exhaust gas are contacted to an absorbent at the temperature of 70-180 degrees C,

[0031] Subsequently to an eliminator b) and the above-mentioned gas-solid-content suspended solid are sent beforehand, and most above-mentioned solid contents are removed,

[0032] the whole quantity of c) and an absorbent fresh subsequently -- the account of a top -- the solid content which sent to the last eliminator in addition to the gas-solid-content suspended solid purified beforehand, and was suspended in the gas stream -- **** -- collecting completely

[0033] The solid content collected within d) and the above-mentioned last eliminator is returned in the above-mentioned reactor,

[0034] e) and the account of a top -- it circulates through a part of flow of the solid content beforehand collected within the eliminator to the above-mentioned reactor -- making -- the account of a top -- removing the 2nd portion of the flow of the solid content beforehand collected within the eliminator, and abandoning

[0035] that the whole quantity of an absorbent with the most important fresh point of this invention is supplied in the above-mentioned last eliminator, that the solid content collected within this last eliminator is returned to the above-mentioned reactor, and the account of a top -- it is in being removed without a part of flow of the solid content beforehand collected within the eliminator circulating

[0036] consequently, the concentration of the toxic substance contained in addition in exhaust gas exists in the superfluous state where an absorbent is very expensive, by the low process step (the last eliminator) comparatively --
***** -- few [so / a toxic substance] amounts -- this absorbent -- **** -- it
5 will be absorbed completely

[0037] the solid content collected within the above-mentioned last eliminator is returned to the above-mentioned reactor -- having -- moreover, the account of a top -- since a part of flows of the solid content beforehand collected within the eliminator are collected, reaction time becomes long, the
10 above-mentioned toxic substance is separated highly, and, moreover, an absorbent is consumed very much at a low rate In addition, they are CaO and calcium (OH)₂ here. There will be few rates of an absorbent than 1.4 times of a stoichiometry-rate, and it will be about 1.3 times the stoichiometry-rate attaining the degree of separation exceeding 90%, when
15 used as an absorbent. It is the process performed by industrial **** in this way, and reduction of the consumption of this absorbent should be called extraordinary progress. Moreover, the basic compound of Na, Mg, and/or calcium is used as an absorbent.

[0038] Before the above-mentioned exhaust gas goes into the
20 above-mentioned reactor now [of this invention] according to one feature, 70-180 degrees C of exhaust gas temperatures are preferably cooled by 100-130 degrees C in itself within this reactor by mixture of the water which is the well-known method. Large absorption of a toxic substance is attained by the absorbent of very few amounts in this temperature.

25 [0039] According to one feature, the above-mentioned reactor consists of a fluid bed reactor, a solid-content company reactor, or a spray absorber now [of this invention]. The well-known process unit proved working safely and that it was comparatively sufficient by low capital investment and the low operating cost in itself [above-mentioned].

30 [0040] Within the limits of this invention, it is calcium (OH)₂. And/or, it is

desirable especially to use the absorbent which consists of CaO, is in the range whose particle-size median d50 is 5-500 micrometers, and moreover contains 2 - 20% of the weight of activated carbon and/or a zeolite. The absorbent with the particle size chosen by this invention will be convenient
5 handling, and the mixture with activated carbon and a zeolite will separate very highly poly halogenation dibenzo dioxin, a dibenzofuran, heavy metal, and a heavy metal compound.

[0041] now [of this invention] according to one feature -- the account of a top -- beforehand -- an eliminator -- a bag filter, an electrostatic precipitator,
10 or an inertia eliminator -- moreover, it was proved that especially the thing for which an electrostatic precipitator or a bag filter is used for the above-mentioned last eliminator is desirable And it was proved that such a process unit works safely and that it is sufficient only by rational capital investment and the rational operating cost. Moreover, as an inertia
15 eliminator, it is desirable to use one or the cyclone beyond it.

[0042] the solid content in which one feature was finally brought together now [of this invention] -- the account of a top -- an abandoned part of the used absorbent beforehand discharged from an eliminator is compensated by adding an absorbent fresh to the above-mentioned last eliminator at a
20 corresponding rate Moreover, this rate is continuously changed depending on the toxic substance concentration in front [purification] gas and/or purification blasting fumes. As a result, sufficient amount of an absorbent could use within the above-mentioned last eliminator during operation in this way at any time.

[0043] It was proved that it is desirable especially to use the method of this invention for purification of the exhaust gas generated within the limits of this invention by generation of the power by combustion of incineration of the pollution sludge of a kitchen garbage or the sewage, a fossil fuel, or biomass, production of cement, sintering of an ore, and production of MgO.

30 In addition, all these processes generate exhaust gas and this exhaust gas

contains HF, HCl, SO₂, the poly halogenated hydrocarbon, Hg, a mercury compound, and dust. And this exhaust gas needs to be purified highly.

[0044] the result obtained by the method of this invention -- exhaust gas -- purifying -- HF<0.5 mg/sm³ and HCl< -- 5 mg/sm³, SO₂ <25 mg/sm³, and Hg< -- it is considering as 0.05microg/sm³, poly halogenation dibenzo dioxin, and dibenzofuran <0.1 ng/sm³

[0045]

[Example] The summary of this invention will be hereafter explained more to the detail by the drawing in which the rough flow of the example of this invention and the method of this invention is shown.

[0046] it discharges at the temperature of 200 degrees C from a kitchen garbage incineration plant -- having -- the dust of 10,000 mg/sm³, HCl of 2,200 mg/sm³, and SO₂ of 600 mg/sm³ The included exhaust gas (flue gas) is cooled by the reaction temperature of 130 degrees C within the exhaust air gas dust 1 by supply of the water from a line 2.

[0047] Subsequently to a reactor 3, this cooled exhaust gas is sent.

Absorbent calcium 2 whose particle-size median d₅₀ is about 40 micrometers at this reactor (OH) It is supplied through a line 4. In addition, this absorbent joins some exhaust gas which flows the inside of a line 5 and by which cooling was carried out [above-mentioned], and is supplied to the above-mentioned reactor. And within a reactor 3, most toxic substances react with the above-mentioned absorbent, and it is CaCl₂ especially the result. And CaSO₃ It is generated.

[0048] The solid content contained in the gas-solid-content suspended solid discharged from the above-mentioned reactor 3 consists of the resultant of all the dust, a little unreacted absorbent, and a toxic substance and an absorbent. and this suspended solid -- a tapir -- it consists of a filter 7 -- it is beforehand sent to an eliminator through a line 6

[0049] Within the above-mentioned bag filter 7, the gas-like toxic substance which exists in addition reacts with some above-mentioned absorbents, it

separates into **** completeness and the above-mentioned solid content is discharged through a line 8 in the storage tub 9. A part of flow of the above-mentioned solid content passes along a line 10, and it is removed and abandoned from a circulation process here. moreover, the account of a top -- other portions of the flow of the solid content beforehand collected within the eliminator should pass lines 11 and 4 -- it is returned to the above-mentioned reactor 3 And the unreacted absorbent reacts with the above-mentioned toxic substance here.

[0050] The exhaust gas with which the above-mentioned toxic substance was highly removed, and was purified beforehand is sent to the last eliminator which consists of a bag filter 13 through a line 12. Just before next exhaust gas flows into the above-mentioned bag filter 13, the whole quantity of a fresh absorbent is supplied to a line 12 from the supply tub 14 through a line 15. The above-mentioned absorbent will exist in the above-mentioned bag filter 13 far exceeding a stoichiometry-amount in this way. Moreover, as a result, the above-mentioned toxic substance which exists in few amount is combined with **** completeness.

[0051] The solid content collected within the above-mentioned bag filter 13 consists mainly of an unreacted absorbent, and is returned to a reactor 3 through a line 4. The purified exhaust gas leaves the above-mentioned last eliminator through a line 16. In addition, this exhaust gas is HCl of the dust of 3 mg/sm³, and 4 mg/sm³, and SO₂ of 18 mg/sm³. It contains.

[0052] CaSO₃ first generated on the occasion of purification of the above-mentioned exhaust gas It oxidizes to **** completeness by the oxygen in exhaust gas, and is CaSO₄. It becomes. SO₂ Although it is removed by 97% of degree of separation and the degree of separation of HCl exceed 99%, it is calcium (OH)₂. Pair SO₂ And few molecular proportions called 1:1.3 of HCl are needed by the method of this invention. It was impossible to have found out poly halogenation dibenzo dioxin and a dibenzofuran as well as heavy metal in the gas by which it was purified in the line 16.

[0053]

[Effect of the Invention] this invention can purify exhaust gas highly, reducing the amount of the absorbent used, since it is the above composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-299328

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
B 0 1 D 53/68
53/34 Z A B
53/50

B 0 1 D 53/ 34 1 3 4 C
Z A B

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-134733

(22) 出願日 平成7年(1995)5月8日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 1 5 7 1 9 . 3

(32) 優先日 1994年5月4日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 591038369

メタルゲゼルシャフト・アクチエンゲゼル
シャフト

METALLGESELLSCHAFT

AKTIENGESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国60271フランクフルト・

アム・マイン・ロイテルベーク14

(72) 発明者 ヨアヒム・エッシェンブルク

ドイツ連邦共和国61381フリードリヒスト

ルフ・アレマンネンヴェーク15

(74) 代理人 弁理士 土屋 勝

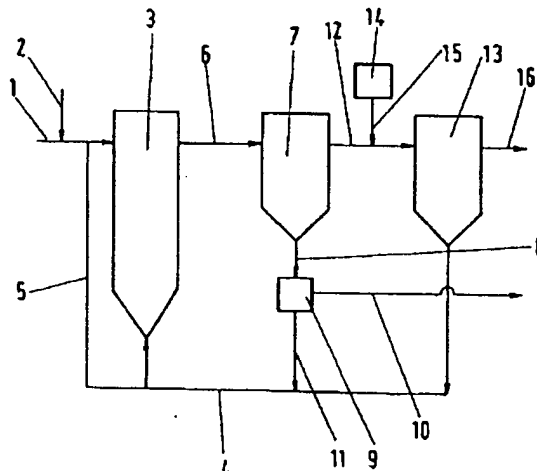
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガスの浄化方法

(57) 【要約】

【目的】 排気ガスからHF、HCl、SO₂、ポリハロゲン化炭化水素、Hg、水銀化合物および塵埃を分離する方法において、有害物質の排気ガスからの分離度が90%を超え、しかも吸収剤をほとんど完全に活用できる排気ガスの浄化方法を提供する。

【構成】 汚染された排気ガスを反応器3内でかつ70～180℃の温度の下で吸収剤と接触させる。次いでこの気体-固形分懸濁物を予分離器7に送り、上記固形分の大半を除去する。次いで予め浄化したこの気体-固形分懸濁物を新鮮な吸収剤の全量と共に最終分離器13に送り、ガス流中に懸濁された固形分をほぼ完全に集める。次いで最終分離器13内で集められた固形分を反応器3に戻す。予分離器7内で集められた固形分の流れの一部は反応器3に戻し、この予分離器内で集められた固形分の第2の流れの部分は除去して投棄する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】HF、HCl、SO₂、ポリハロゲン化炭化水素、Hg、水銀化合物および塵埃を排気ガスから分離する方法であって、

- a)、汚染された排気ガスを反応器内でかつ温度70～180℃で吸収剤と接触させること、
- b)、上記気体-固形分懸濁物を次いで予分離器に送り、上記固形分の大半を除去すること、
- c)、次いで新鮮な吸収剤の全量を上記予め浄化された気体-固形分懸濁物に加えて最終分離器に送り、ガス流に懸濁された固形分をほぼ完全に集めること、
- d)、上記最終分離器内で集められた固形分を上記反応器内に戻すこと、
- e)、上記予分離器内で集められた固形分の流れの一部を上記反応器に循環させ、上記予分離器内で集められた固形分の流れの第2の部分は除去して投棄すること、を特徴とする排気ガスの浄化方法。

【請求項2】上記排気ガスが上記反応器に入る以前またはこの反応器内で、水の混合により排気ガス温度を70～180℃、好ましくは100～130℃に冷却する請求項1記載の浄化方法。

【請求項3】上記反応器は流動床反応器、固形分同伴反応器またはスプレイアブソーバから成る請求項1または2記載の浄化方法。

【請求項4】上記吸収剤はCa(OH)₂および/またはCaOから成りかつ粒径中央値d₅₀が5～500μmである請求項1、2または3記載の浄化方法。

【請求項5】上記吸収剤は2～20重量%の活性炭素および/またはゼオライトを含む請求項4記載の浄化方法。

【請求項6】上記予分離器はバグフィルタ、電気集塵装置または慣性分離器から成る請求項1、2、3、4または5記載の浄化方法。

【請求項7】上記最終分離器は電気集塵装置またはバグフィルタから成る請求項1、2、3、4、5または6記載の浄化方法。

【請求項8】上記蒐集された固形分と共に上記予分離器から排出される使用済み吸収剤の投棄分は、上記最終分離器に対応した割合で新鮮な吸収剤を付加することにより補償され、その割合は浄化前ガスおよび/または浄化後ガス内の有害物質濃度に依存して連続的に変えられる請求項1、2、3、4、5、6または7記載の浄化方法。

【請求項9】生ごみや下水の汚染スラッジの焼却、化石燃料またはバイオマスの燃焼による動力の生成、セメントの生産、鉍石の焼結およびMgOの生産によって発生する排気ガスの浄化に利用される請求項1、2、3、4、5、6、7、または8記載の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】この発明は、HF、HCl、SO₂、ポリハロゲン化炭化水素、Hg、水銀化合物及び塵埃を排気ガスから分離する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】動力発生のために行う化石燃料の燃焼、生ごみ、下水汚染スラッジおよび産業廃棄物の焼却並びに各種化学的生産工程は、HF、HCl、SO₂、ポリハロゲン化炭化水素、Hg、水銀化合物及び塵埃によって汚染された排気ガスを生み出す。

【0003】このような不純物は、使用される工程に依存して異なる量で上記排気ガス中に含まれ、また上記不純物の濃度は、必然的なバラツキを工程中に生じるだろう。例えば生ごみ、産業廃棄物、下水の汚染スラッジの組成が相違することによって或は変化することによって、このような廃棄物の焼却により生じる排気ガスは、異なった量の各種環境汚染物質で汚染されることになる。

【0004】しかしながら全ての不純物は、上記排気ガスが大気中に放出される前に、ほぼ完全に除去されなければならない。何故なら多くの不純物はたとえ低濃度であっても、人類、動物および植物に有害な作用を与えるからである。

【0005】上記排気ガス中に約50,000mg/sm³(sm³は標準立方メートルを表わす)の割合で含まれる塵埃は、サイクロン、電気集塵装置、布フィルタあるいはガス洗滌機で分離される。また塵埃を除去する必要のある上記排気ガスは、このようなユニットの複数を通過させてもよい。

【0006】産業的な尺度によっても、公知の塵埃除去工程では残留量は5mg/sm³よりも少ないことが必要である。上記塵埃はほぼ完全に除去されなければならない。何故ならこの塵埃は、主に毒性の強い重金属、重金属化合物並びにポリハロゲン化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランを吸着しているからである。

【0007】SO₂およびHClは各7,000mg/sm³までの割合で排気ガス中に含まれる。さらにHFは、100mg/sm³までの割合で排気ガス中に存在する。そして上記ガス混合物は大気中の水蒸気と作用し、多くはエアロゾルとして存在する酸を形成する。なおこれらは毒性を有する。

【0008】このような理由で上記物質はほぼ完全に分離されることになるが、産業的な尺度により行われる公知の浄化工程では、SO₂の残量を<20mg/sm³に、HClの残量を<5mg/sm³に、またHFの残量を<1mg/sm³にすることができる。

【0009】乾式、準乾式および湿式の浄化工程が、SO₂、HClおよびHFの分離に使用される。また複数の工程が連続的に行われる。上記工程に使用される反応物質は、主としてCa(OH)₂、CaO、CaCO₃、NaOH及びNa₂CO₃から成る。高い性能を

3

特に示した特別な方法はスプレイ吸収であった。なおこのスプレイ吸収では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水系懸濁物が酸性有害物質である SO_2 、 HCl および HF と反応した後、水分は蒸発され、塵埃やその他の有害物質をも含んだ固体の反応生成物となる。上記酸性有害物質である SO_2 、 HCl および HF を極めて高度に分離できる洗滌方法もまた、既に公知である。

【0010】上記重金属および重金属化合物、とり分け水銀および水銀化合物、並びに上記ポリハロゲン化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランは、上記排気ガス中に比較的低い濃度で存在する。他方、これらの物質は非常に強い毒性を有する。したがってこれらの物質は、ほとんど完全に除去されなければならない。

【0011】従来の技術ではこれは吸収および／または洗滌方法によって有効に行われて来た。活性炭素が特に満足すべき吸収剤であることは判っている。上記洗滌方法は酸性領域でもアルカリ性領域でも有効である。またダイオキシンやフランは、触媒によって分解される。

【0012】公知の排気ガス浄化方法は工業的に利用するために、出来るだけ少ない資本投下と運転費用を必要とするものでなければならない。また生成物は、その発生量が最小限でなければならないし、またほとんど困難なく投棄されるように変質されなければならない。上記不純物を可能な範囲で最大限に分離するために、一般には複数の連続した浄化工程が組合わされる。

【0013】例えば欧州特許明細書第0, 253, 563号は、燃焼プラントから排出されて煙灰や酸成分、例えば SO_2 および HCl をも含む高温排気ガス流から、水銀蒸気および／または毒性有機化合物および／または窒素酸化物を除去する方法を開示している。

【0014】この公知の方法では、上記浄化されるべき排気ガス流は、135～400℃の温度でスプレイ吸収室に送られる。なおこのスプレイ吸収室内には、塩基性吸収剤を含む霧状の水溶液が存在する。

【0015】そして水分の蒸発によって、上記排気ガスは上記スプレイ吸収室内で180～90℃の温度に冷却されると同時に、上記排気ガスの酸性成分は結合されて、粒状物質になる。なおこの粒状物質は上記排気ガスの酸性成分と、上記塩基性吸収剤との反応生成物から成り、未反応の吸収剤をも含んでいる。

【0016】上記粒状の反応生成物は、上記スプレイ吸収室の下流に配した粒体分離器内で、含有される煙灰と共に上記排気ガスから分離される。

【0017】上記公知の工程では、上記排気ガス流中に排気ガス1 sm^3 当り1～800mgの割合で、活性炭素粉を供給することが意図されている。なおこの場合に供給する位置は少なくとも、上記スプレイ吸収室の上流、またはこのスプレイ吸収室内、またはこのスプレイ吸収室の下流であって、上記粒体分離器の上流にある。そしてこの粒体分離器内において、上記活性炭素粉は粒状反

4

応生成物と一緒に分離される。

【0018】公開された欧州特許出願第0, 301, 272号は、乾燥された状態で、しかも500℃より低い温度段階で供給される粉状または粒状の收着媒により排気ガスを浄化する方法を開示している。この低い温度段階では、酸性および／または酸化可能な気体状有害物質、例えば SO_2 、 HCl 、 HF 、 NO_x 、 CO 、 C_xH_y のごとき有害物質は、上記收着媒によって結合される。その際、煙灰は上記低い温度段階に入るまえに、上記排気ガスから少なくともその一部が除去される。またこの低い温度段階に入る排気ガスは、少なくとも2容量%の酸素を含有する。

【0019】上記公知の方法では、気体状有害物質に対しては化学量論的割合にある新鮮なおよび／または再循環される收着媒が、收着媒層に30～400℃の温度で加えられることが意図されている。なおこの收着媒層は、上記排気ガス流を横断して設けられ、特に網フィルタ上に置かれる。かくして化学量論的割合の数倍量の割合の收着媒が、長い平均滞留時間の間排気ガスに触れることになる。さらに上記公知の方法では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を收着媒として用いることが意図されている。

【0020】最後に、上記公開された欧州特許出願第0, 301, 272号は、上記方法を実施する装置をも開示している。この装置ではその内部に吸収剤を収容する反応器が、燃焼室と煙突との間に接続されて30～130℃の温度で運転され、また新鮮な吸収剤がこの反応器に供給される。さらにこの反応器のあとにフィルタが設けられるが、このフィルタからは部分的使用済み吸収剤が除去され、この部分的使用済み吸収剤は燃焼室に送られる。排気ガスのラインと分離器とは、上記燃焼室と上記反応器との間に接続されて、少なくとも部分的に気体状有害物質を含んだ收着媒は上記分離器から除かれる。

【0021】公告された欧州特許出願第0, 225, 178号から、硫黄含有燃料の燃焼により生成される煙道ガスの浄化方法が公知である。この方法ではたとえば CaO あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のようなアルカリ性吸収剤が燃焼炉の煙道に送り込まれ、生成物は煙道ガスから除かれる。

【0022】上記吸収剤は露点温度の調節後、乾燥した状態で第1供給位置に送られる。そしてその結果として煙道ガスは、その露点温度よりも5～50℃高い温度となる。この煙道ガスの露点温度は水を加えることによって調節される。また吸収作用の始まる温度は、熱交換器内における熱の吸収によって調節される。

【0023】反応生成物と未反応吸収剤との混合物は新鮮な吸収剤を供給する位置よりも上流の位置で煙道ガス流に送り込まれる。また固形分は2つの分離器内で分離される。再循環される固形分の混合物は第1または第2分離器で集められた混合物か、あるいは両方の分離器で

集められた混合物である。

【0024】最後にWO88/06484は燃焼ガスの浄化方法を開示している。この方法では排気ガスは先づ水で冷却され、続いて反応器内で吸収剤と反応する。反応生成物はたとえば電気集塵装置や濾過分離器のような塵埃分離器内で分離され、そのあと一部は反応器内に再循環される。また温度が65～180℃の新鮮な吸収剤は、上記反応器の上流で煙道ガスに供給される。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】上記公知の方法は、吸収剤を排気ガスに、化学量論的割合を越えて加えなければ、ほぼ完全に有害物質を除去することができないという欠点を持つ。

【0026】経験によれば、工業的規模で行われる方法にCaOおよびCa(OH)₂が吸収剤として使用される場合、有害物質と吸収剤との化学量論的割合は少なくとも1:1.4となるであろう。またSO₂およびHClの分離度は各々約90%となるであろう。過剰な吸収剤は反応生成物から除去することは不可能であるから投棄される。そしてこの欠点のために、排気ガスを浄化する工程の効率は低下する。

【0027】本発明の目的は90%を越える分離度と、ほぼ完全な吸収剤の利用とが達成できる排気ガスの浄化工程を提供することであり、好ましくはCaOおよびCa(OH)₂が吸収剤として使用される場合に、1:1.4よりも低い有害物質と吸収剤との化学量論的割合が使用可能で、しかも有害物質の約90%が除去できる浄化方法を提供することにある。

【0028】さらにこの発明によれば、簡単な構造でしかも数の少ない工程ユニットによって、上記方法を実現することができるであろう。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の構成によって特徴付けられている。

【0030】a)、汚染された排気ガスを反応器内でかつ温度70～180℃で吸収剤と接触させること、

【0031】b)、上記気体-固形分懸濁物を次いで予分離器に送り、上記固形分の大半を除去すること、

【0032】c)、次いで新鮮な吸収剤の全量を上記予め浄化された気体-固形分懸濁物に加えて最終分離器に送り、ガス流内に懸濁された固形分をほぼ完全に集めること、

【0033】d)、上記最終分離器内で集められた固形分を上記反応器内に戻すこと、

【0034】e)、上記予分離器内で集められた固形分の流れの一部を上記反応器に循環させ、上記予分離器内で集められた固形分の流れの第2の部分は除去して投棄すること、

【0035】この発明の最も重要な点は、新鮮な吸収剤の全量が上記最終分離器内に供給されること、この最終

分離器内で集められた固形分が上記反応器に戻されること、上記予分離器内で集められた固形分の流れの一部が循環されることなく除去されることにある。

【0036】その結果、排気ガス中になお含まれる有害物質の濃度が比較的低い工程段階（最終分離器）で吸収剤は非常に高い過剰状態で存在することになり、それ故有害物質の僅かな量でさえ、この吸収剤によりほぼ完全に吸収されることになる。

【0037】上記最終分離器内で集められた固形分は上記反応器に戻され、また上記予分離器内で集められた固形分の流れの一部は回収されるから、反応時間は長くなって上記有害物質は高度に分離され、しかも吸収剤は非常に低い割合で消費される。なおここで、CaOおよびCa(OH)₂が吸収剤として使用された場合、吸収剤の割合は化学量論的割合の1.4倍よりも少なく、90%を超える分離度を達成するのにそれは化学量論的割合の約1.3倍となるだろう。かくして工業的な企図で行われる工程で、この吸収剤の消費量の減少は非常な進歩と云うべきである。またNa、Mgおよび/またはCaの塩基性化合物が吸収剤として使用される。

【0038】この発明の今1つの特徴によれば、上記排気ガスが上記反応器に入る以前またはこの反応器内で、それ自体は周知の方法である水の混合により排気ガス温度は70～180℃、好ましくは100～130℃に冷却される。この温度においては、非常に僅かな量の吸収剤により有害物質の大幅な吸収が達成される。

【0039】この発明の今1つの特徴によれば、上記反応器は流動床反応器、固形分同伴反応器またはスプレッドアプソーバから成る。上記それ自体は周知の工程ユニットは、安全に稼動することおよび、比較的低い資本投下と低い運転費用で足ることを証明した。

【0040】本発明の範囲内では、Ca(OH)₂および/またはCaOから成り、粒径中央値d₅₀が5～500μmの範囲にあり、しかも2～20重量%の活性炭素および/またはゼオライトを含む吸収剤が使用されるのが特に望ましい。この発明で選択された粒径を持つ吸収剤は、取扱いに便利であり、また活性炭素とゼオライトとの混合は、ポリハロゲン化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフラン並びに重金属および重金属化合物を非常に高度に分離することになる。

【0041】この発明の今1つの特徴によれば、上記予分離器にバグフィルタ、電気集塵装置または慣性分離器を、また上記最終分離器には電気集塵装置またはバグフィルタを使用することが特に望ましいことが証明された。そしてこのような工程ユニットは安全に稼動すること、また合理的な資本投下と合理的な運転費用とだけで足ることが証明された。また慣性分離器としては、1つまたはそれ以上のサイクロンを使用するのが好ましい。

【0042】最後に、この発明の今1つの特徴は、集められた固形分と共に上記予分離器から排出される使用済

み吸収剤の投棄分は、上記最終分離器に新鮮な吸収剤を対応した割合で付加することによって補償される。またこの割合は、浄化前ガスおよび/または浄化後ガス内の有害物質濃度に依存して連続的に変えられる。かくしてその結果、吸収剤の十分な量が、操業中に上記最終分離器内で何時でも利用できるであろう。

【0043】この発明の範囲内で、生ごみや下水の汚染スラッジの焼却、化石燃料またはバイオマスの燃焼による動力の生成、セメントの生産、鉱石の焼結およびMgOの生産によって発生する排気ガスの浄化に、この発明の方法を使用するのが特に望ましいことが証明された。なおこれら全ての工程は排気ガスを発生し、この排気ガスはHF、HCl、SO₂、ポリハロゲン化炭化水素、Hg、水銀化合物および塵埃を含んでいる。そしてこの排気ガスは、高度に浄化される必要がある。

【0044】この発明の方法で得られる成果は、排気ガスを浄化して、HF<0.5mg/sm³、HCl<5mg/sm³、SO₂<25mg/sm³、Hg<0.05μg/sm³、ポリハロゲン化ジベンゾダイオキシシンおよびジベンゾフラン<0.1ng/sm³とすることである。

【0045】

【実施例】本発明の要旨が、この発明の実施例およびこの発明の方法の概略の流れを示す図面によって、以下、より詳細に説明されるであろう。

【0046】生ごみ焼却プラントから温度200℃で排出され、10,000mg/sm³の塵埃、2,200mg/sm³のHCl、600mg/sm³のSO₂を含む排気ガス（煙道ガス）は、ライン2からの水の供給によって排気ガスダクト1内で130℃の反応温度に冷却される。

【0047】この冷却された排気ガスは次いで反応器3に送られる。この反応器には粒径中央値d₅₀が約40μmの吸収剤Ca(OH)₂がライン4を通して供給される。なおこの吸収剤は、ライン5内を流れる上記冷却された排気ガスの一部と合流し上記反応器に供給される。そして反応器3内では、有害物質の大半が上記吸収剤と反応し、その結果特に、CaCl₂およびCaSO₃が生成される。

【0048】上記反応器3から排出される気体-固形分懸濁物に含まれる固形分は、塵埃の全てと、少量の未反応吸収剤と、有害物質、吸収剤の反応生成物とから成る。そしてこの懸濁物はバグフィルタ7から成る予分離器に、ライン6を通して送られる。

【0049】上記バグフィルタ7内では、なお存在する

ガス状有害物質が上記吸収剤の一部と反応し、上記固形分はほぼ完全に分離されて、貯蔵槽9内にライン8を通して排出される。ここで上記固形分の流れの一部はライン10を通り、循環工程から外されて投棄される。また上記予分離器内で集められた固形分の流れの他の部分は、ライン11および4を経て上記反応器3に戻される。そしてここで、未反応であった吸収剤が上記有害物質と反応する。

【0050】上記有害物質が予め高度に除去されて浄化された排気ガスは、ライン12を通過してバグフィルタ13から成る最終分離器に送られる。またの排気ガスが上記バグフィルタ13に流入する直前において、新鮮な吸収剤の全量がライン15を経て供給槽14からライン12に供給される。かくして上記吸収剤は、化学量論的量はるかに超えて上記バグフィルタ13内に存在することになる。またその結果、僅かな量で存在する上記有害物質がほぼ完全に結合される。

【0051】上記バグフィルタ13内で集められた固形分は主として未反応吸収剤から成り、ライン4を経て反応器3に戻される。浄化された排気ガスはライン16を経て上記最終分離器を離れる。なおこの排気ガスは、3mg/sm³の塵埃、4mg/sm³のHClおよび18mg/sm³のSO₂を含んでいる。

【0052】上記排気ガスの浄化に際し最初に生成されたCaSO₃は、排気ガス中の酸素によりほぼ完全に酸化され、CaSO₄となる。SO₂は97%の分離度で除去され、またHClの分離度は99%を超えるが、Ca(OH)₂対SO₂およびHClの1:1.3という僅かな分子比がこの発明の方法では必要とされるに過ぎない。ライン16内の浄化されたガス中に重金属は勿論、ポリハロゲン化ジベンゾダイオキシシンおよびジベンゾフランを見出すことは不可能であった。

【0053】

【発明の効果】本発明は上述のような構成であるから、吸収剤の使用量を減らしながら、排気ガスを高度に浄化することができる。

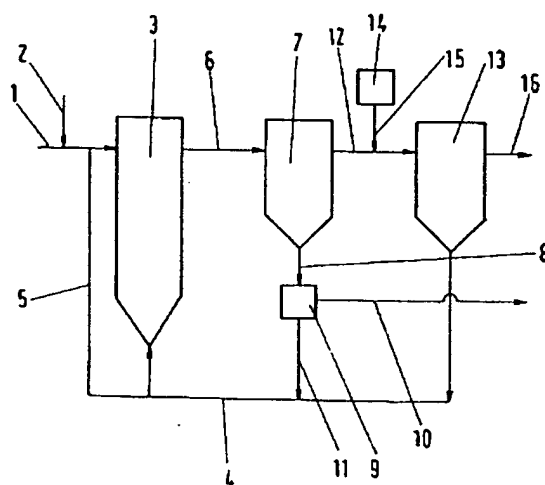
【図面の簡単な説明】

【図1】排気ガスの概略的な流れ図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 排気ガスダクト |
| 3 | 反応器 |
| 7 | バグフィルタ（予分離器） |
| 13 | バグフィルタ（最終分離器） |

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 0 1 D 53/81
53/70
53/64

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/34

1 2 4 Z

1 3 4 A

1 3 4 E

1 3 6 A

(72)発明者 ゲオルク・シャウプ

ドイツ連邦共和国61440オーバーウルゼ
ル・イム・シュトックボレン36

(72)発明者 ミヒャエル・シュトレイダー

ドイツ連邦共和国61267ノイーンアンスパッ
ハ・デュラーシュトラッセ77